Über das Samariumchlorür und über die Reduktion anderer seltener Erdchloride.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

philosophischen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

Helmut Rüping

aus Vorhalle i. Westf.

BONN 1928.

Verein Studentenwohl e. V., Bonn.

Referent: Prof. Dr. G. Jantsch.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Meinem Vater!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil.

1. Über das Samariumchlorür 1

Experimenteller Teil.

1. Herstellung von wasserfreiem Samariumchlorid . . . 7
2. Reduktionsversuche mit wasserfreiem Samariumchlorid 9
   a) Vorversuche von Matignon u. Cazes. 9
   b) Versuche der Reduktion mit Ammoniak-Wasserstoffgemisch 9
   c) Reduktion des wasserfr. Samariumchlorids mit Wasserstoff allein 23
   d) Reduktionsversuche an der Kathode 25
3. Versuche zur Herstellung von niederen Chloriden mit anderen seltenen Erdelementen 26
   a) Reduktion der Mischchloride mit Wasserstoff-Ammoniakgemisch 28
   b) Reduktionsversuche der Mischchloride mit Aluminiumpulver 30

THEORETISCHER TEIL.

Über das Samariumchlorür.

In ihren stabilen Verbindungsformen treten die seltenen Erdelemente dreiwertig auf und gewöhnlich wird den systematischen Betrachtungen über diese Elementengruppe diese Wertigkeitsstufe zugrunde gelegt.

Daß einzelne dieser Elemente auch Verbindungen bilden, in welchen ihnen auch eine andere Valenzzahl zukommt, wird nur selten in Betracht gezogen.

Schon das Cer macht von der allgemeinen Regel eine Ausnahme. Seinem stabilen Oxyd kommt nicht die Formel $Ce_2 O_3$, sondern $Ce O_2$ zu. Es leitet sich somit vom vierwertigen Cer ab. Wie E. Friedrich und L. Sittig[1]) in eingehender Untersuchung gezeigt haben, kann das $Ce_2 O_3$ erst durch Reduktion des beim Glühen an der Luft stets entstehenden $Ce O_2$ mlt Wasserstoff bei 1250° erhalten werden.

Neben den Salzen, in welchen das Cer dreiwertig auftritt, bildet es auch ganz stabile Salze der vierwertigen Stufe, insbesondere Doppelnitrate und Fluorosalze. Diese Eigenschaft des Cers, Verbindungen in zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen zu bilden, ermöglicht bekanntlich die rasche und vollständige Abtrennung desselben von den übrigen seltenen Elementen, während wir bekanntlich sonst bei dieser Elementengruppe in analytischer Hinsicht auf große Schwierigkeiten stoßen.

Außer vom Cer kennt man mit Sicherheit nur vom Praseodym und Terbium sauerstoffreichere Oxyde. Aber dieselben haben einen ganz anderen Charakter. Im Gegensatz zum Cer-IV-Oxyd und den Oxyden der allgemeinen Formel $Me_2 O_3$, welche nur eine ganz geringe Färbung besitzen, sind die sauerstoffreicheren Oxyde des Praseodyms und des Terbiums tiefbraun bis schwarz gefärbt. Während wir über die Terbiumoxyde noch wenig orientiert sind, sind wir über diese Pra-

1) Ztschr. anorg. n. allg. Ch. **145**. 133 (1925).

seodymoxyde, insbesondere durch die Arbeiten von W. Prandl und K. Huttner[1]) besser unterrichtet. Neben dem Oxyd Pr_2O_3 kennen wir diejenigen der Formel Pr_6O_{11} und PrO_2. Das Letztere hat mit dem CeO_2 nur die stöchiometrische Formel gemeinsam. Denn beide Oxyde sind als salzartige Verbindungen vom Praseodym-III-Oxyd mit höherwertigem, wahrscheinlich Praseodym-V-Oxyd aufzufassen. Es ist bemerkenswert, daß es bisher nicht gelungen ist, ähnlich wie beim Cer, Salze mit höher als dreiwertigem Praseodym aus diesen Oxyden herzustellen. Wir können somit, soweit Untersuchungen vorliegen, bezüglich der Oxydbildung der seltenen Erdelemente ein selektives Verhalten feststellen, indem neben den Oxyden des allgemeinen Typus Me_2O_3 das Cer, Praseodym und Terbium höherwertige Oxyde bilden, von welchen allerdings nur beim Cer Salze bisher dargestellt werden konnten.

Betrachten wir nun die Verbindungen, in welchen den seltenen Erden eine geringere Wertigkeit als drei zukommt, so geben die wenigen bisher vorliegenden Untersuchungen noch kein einheitliches Bild.

Bei den Carbiden läßt bereits die Formel MeC_2 darauf schließen, daß in denselben zweiwertige Erden vorliegen. Es ist bemerkenswert, daß das Skandium, welches auch in seinem Verhalten mit den seltenen Erden wenig Gemeinsames hat, ein Carbid der Formel Sc_4C_3 liefert, welches bei der Zersetzung mit Wasser Methan gibt und sich somit dem Aluminiumcarbid an die Seite stellt.

Die Vermutung, daß in den seltenen Erdcarbiden zweiwertige Erden vorliegen, haben als erste wohl H. Moissan[2]) und M. Berthelot[3]) ausgesprochen. Dieselbe ist später von verschiedenen Seiten[4]) wieder geäußert worden und A. Damiens[5]) hat in neuerer Zeit die Zersetzung der seltenen Erdcarbide mit Wasser studiert und die Untersuchung der Reaktionsprodukte eingehend durchgeführt. Auch er schließt aus

1) Ztschr. anorg. allg. Ch. **149**, 235 (1925).

2) C. r. **131**, 595, 924 (1900).

3) C. r. **132**, 281 (1901).

4) M. Delepine (les carbures metalliques 1904), O. Hönigschmid: „Carbide und Silicide". (1914) S. 11, A. Werner und P. Pfeiffer: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1923), 137.

5) Ann. Chim. Phys. (9) **10**, 137 (1918).

seinen Versuchen, daß zweiwertige Erden in den Carbiden vorliegen.

Andere Verbindungen mit zweiwertigen Erden sind bisher nur bei den Halogeniden derselben bekannt geworden und zwar das Samariumchlorür, das Samariumjodür und das Europiumchlorür.

Über die letztere Verbindung berichten G. Urbain und F. Bourrion[1]). Bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf Europiumoxyd erhielten sie eine schwarze amorphe Masse, welche Reduktionsprodukte des Chlorids enthalten soll. Es gelang ihnen nicht, auf diesem Wege das Chlorür in reiner Form zu erhalten. Bei der Chlorierung des Oxydes mit Schwefelchlorür und Chlor ließ sich das Europium-III-Chlorid darstellen, und als dieses im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, ging es bei 270—275° langsam, schneller bei 450° in das Chlorür über. Dasselbe stellt einen weißen amorphen Stoff dar, welcher sich leicht in kaltem Wasser löst. Die verdünnte farblose Lösung ist in der Kälte beständig. Weder durch Jod noch durch Salpetersäure soll sie sich oxydieren lassen. Beim Erhitzen und Konzentrieren erleidet sie jedoch Oxydation unter Abscheidung von basischem Europium-III-Chlorid.

C. Matignon und E. Cazes[2]) beschreiben dagegen das Samariumchlorür, welches sie aus dem Samarium-III-Chlorid durch Reduktion mit Wasserstoff oder im Ammoniakstrome erhalten, als einen tief rotbraunen Körper, der sich in Wasser mit tief rotbrauner Farbe löst. Die Lösung ist sehr unbeständig und entwickelt sofort, rascher noch beim Schütteln mit Luft oder bei Gegenwart von Wasserstoffionen, Wasserstoff unter Abscheidung von Oxychlorid.

Da seit den Angaben von C. Matignon und E. Cazes im Jahre 1906 keine weiteren Veröffentlichungen über die niederwertigen Halogenide des Samariums erschienen sind, sollten für geplante Untersuchungen über die Wertigkeitsverhältnisse der seltenen Erden zunächst die Angaben Matignons nachgeprüft, bezw. ergänzt werden.

Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, konnten dieselben im allgemeinen bestätigt werden.

---

1) C. r. **153**, 1155 (1911).

2) C. r. **142**, 83 (1906), Ann. Chim. Phys. (8) **8**, 417 (1906).

Durch Kombination der beiden Reduktionsmethoden und zwar mit Wasserstoff bezw. mit Ammoniak, gelang es, die Reduktion bei tieferen Temperaturen durchzuführen, was wegen des beobachteten Angriffs der Chloride auf das Gefäßmaterial bei den von Matignon angewandten Temperaturen, von Vorteil ist. Allerdings konnten wir mit Sicherheit nur zu einem 98,5%igen Samariumchlorür gelangen. Es ist uns trotz aller experimentellen Bemühungen bisher nicht verständlich geworden, wieso die beiden französischen Forscher Analysenwerte, welche fast genau auf ein 100%iges Produkt stimmen, erhalten konnten. Zwar haben dieselben festgestellt, daß bei der Zersetzung des Chlorürs sich Wasserstoff entwickelt, aber nicht die Menge des aus einer bestimmten Menge Chlorür entwickelten Wasserstoffs gemessen. Die Schlüsse aber, die, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, aus der Chlor- und Samariumbestimmung auf die Reinheit des Samariumchlorürs gezogen werden, sind nicht vollkommen eindeutig, weil durch einen geringen Gehalt an Oxychlorid, welcher, wie unsere Versuche zeigten, kaum vollständig zu vermeiden ist und bei gleichzeitiger Gegenwart von etwas Samarium-III-Chlorid sich die Chlorwerte gerade auf den theoretischen Wert kompensieren können. Dasselbe gilt natürlich auch für die Bestimmung des Gewichtsverlustes der Substanz bei der Reduktion, so daß auch diese von C. Matignon und E. Cazes angewandte Bestimmungsmethode nur orientierenden Wert besitzt.

Erst die Bestimmung der bei dem Übergang, von Samariumchlorür in Samarium-III-Chlorid in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure, entwickelten Menge Wasserstoff, läßt einen sicheren Schluß auf die Menge des vorhandenen Samariumchlorürs zu. Diese Methode liefert überdies, wie im experimentellen Teil diskutiert wird, Mindestwerte für Samariumchlorür, so daß die nach dieser Bestimmung erhaltenen Werte als vollkommen einwandfrei zu betrachten sind.

Die Angaben von C. Matignon und E. Cazes über die Eigenschaften des Samariumchlorürs konnten vollständig bestätigt werden. Leider ist es trotz aller Bemühungen nicht gelungen, ein geeignetes Lösungsmittel für dasselbe aufzufinden, und so mußten die beabsichtigten Molekulargewichtsbestimmungen und Überführungsversuche, welche für eine Entschei-

dung der in nachstehenden angeschnittenen Fragen von größter Bedeutung wären, zunächst unterbleiben.

Vergleicht man die Eigenschaften des Samariumchlorürs mit den Eigenschaften des Europiumchlorürs, wie letztere von G. Urbain und F. Bourrion[1]) beschrieben worden sind, so fällt neben der verschiedenen Beständigkeit der wässerigen Lösung, besonders die Verschiedenheit in der Farbe auf. Man ist direkt versucht, diesbezüglich eine Parallele zu ziehen mit dem schwach gelb gefärbten Cer-IV-Oxyd und den tief braunschwarzen Mischoxyden $Pr O_2$ bezw. $Pr_6 O_{11}$. Ebenso wie die Farbe der sauerstoffreicheren Praseodymoxyde eine außerordentlich anhaltende und noch in großer Verdünnung bemerkbare ist, ist dieses beim Samariumchlorür der Fall.

K. A. Hofmann[2]) führt bekanntlich das Auftreten tiefer Farbe bei anorganischen Verbindungen auf das Vorhandensein verschiedener Oxydationsstufen in ein und demselben Moleküle zurück.

Beispiele dieser Art sind:

$Pb_3 O_4 = Pb O_2 \cdot 2\, Pb O$	tiefrot
$U_3 O_8 = 2\, UO_3 \cdot UO_2$	tiefschwarz
$Fe_3 O_4 = Fe O \cdot Fe_2 O_3$	tiefschwarz
$2\, Ce O_2 \cdot UO_2 = Ce_2 O_3 \cdot UO_3$	tiefblau
Ferro-Ferricyanide	tiefblau

In Analogie zu diesen Fällen von tief gefärbten Stoffen soll zunächst als reine Arbeitshypothese die Vermutung ausgesprochen werden, daß das tief rotbraune Samariumchlorür im Gegensatze zu dem farblosen Europiumchlorür nicht das einfache Chlorid des zweiwertigen Samariums darstellt, sondern als ein Chlorosalz des dreiwertigen Samariums mit einwertigem Samarium gemäß der Formel $\begin{bmatrix} III \\ Sm\, Cl_4 \end{bmatrix} I$ Sm aufzufassen ist.

Im Wege von Molekulargewichtsbestimmungen und Überführungsversuchen ließe sich eine Entscheidung über diese Auffassung erbringen. Wie schon erwähnt, scheitert dieses vorläufig daran, daß noch kein geeignetes Lösungsmittel für das Chlorür bekannt ist.

1) C. r. **153**, 1157 (1911).

2) Lehrbuch der anorg. Experimentalchemie (1918) S. 609.

Halogenosalze, bei welchen ein und dasselbe Metall in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftritt, sind schon seit längerer Zeit bekannt.

Es seien hier nur die folgenden angeführt:

$[Tl^{III} Cl_6]^{I} Tl_3$ [1] $[Tl^{III} Br_6]^{I} Tl_3$ [2]

$TlJ_5 \cdot 5\,TlJ$ [3] $FeF_3 \cdot FeF_2 \cdot 7\,H_2O$ [4]

$FeCl_3 \cdot FeCl_2 \cdot 18\,H_2O$ [5]

---

1) G. Neumann, A. **244**, 347 (1888), R. J. Meyer, Z. anorg. Ch. **24**, 351 (1900).

2) Thomas, Ann. Chim. Phys. (8) **11**, 233 (1907), R. J. Meyer, l. c.

3) S. M. Jörgensen, J. prakt. Ch. (2) **6**, 82 (1873).

4) J. Lefort, J. (1869), 267.

5) R. F. Weinland u. O. Koppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266 (1900).

EXPERIMENTELLER TEIL.

1. Herstellung von wasserfreiem Samariumchlorid.

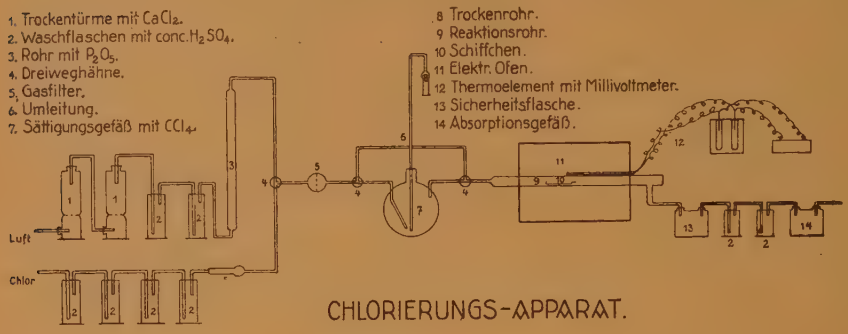
Zur Herstellung von Samariumchlorür benötigten wir zunächst wasserfreies Samariumchlorid. Die Darstellung des wasserfreien Chlorids wurde nach den von C. Matignon[1]) angegebenen Methoden durchgeführt. Die benötigte Apparatur ist in Bild Nr. 1 wiedergegeben. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in dem Sättigungsgefäß mit Tetrachlorkohlenstoff beladen und bei Rotglut über das Oxyd geleitet. Durch Temperaturänderung des Tetrachlorkohlenstoffs konnte die Beladung des Chlorstromes geregelt werden. Dieselbe muß sich in solchen Grenzen halten, daß eine Kondensation des Tetrachlorkohlenstoffs im Reaktionsrohr vermieden wird. Am besten hat sich die Sättigung bei 50° bewährt. Die günstigste Chlorierungstemperatur liegt zwischen 630—650°. Für 2 g Oxyd dauert die Reaktion ungefähr 5 Stunden. Die Temperetur muß unter dem Schmelzpunkt des Chlorides (680°) bleiben, da sonst Oxydteilchen in der Schmelze eingeschlossen und somit der Chlorierung entzogen werden. Nach dieser Methode erhielten wir nicht immer vollständig einwandfreies Chlorid. Dasselbe war häufig oxychloridhaltig. Es mußte deshalb häufig zweimal chloriert werden. Die Resultate besserten sich auch dann nicht, als wir den Tretrachlorkohlenstoff durch das sich leichter zersetzende Schwefelchlorür ersetzten.

Wir wandten nunmehr eine andere ebenfalls von C. Matignon angegebene Methode an. Diese besteht darin, daß man das bei 100°) getrocknete noch wasserhaltige Chlorid bei allmählich ansteigender Temperatur im Chlorwasserstoffstrome entwässert. Diese Methode lieferte uns immer vollständig einwandfreies Chlorid. Die Entwässerung wurde in derselben Apparatur wie früher vorgenommen. Die Temperatur muß bei der Entwässerung sehr langsam gesteigert werden, um ein Aufblähen und Verspritzen des Chlorides zu vermeiden. So wurde die Temperatur allmählich bis auf 300° gesteigert. Nach

1) Ann. Chim. Phys. (8) **8** 364 u. 402 (1906).

dem Erkalten im Salzsäurestrom wurde das Salzsäuregas durch einen trockenen Luftstrom verdrängt.

Fig. 1.



CHLORIERUNGS-APPARAT.

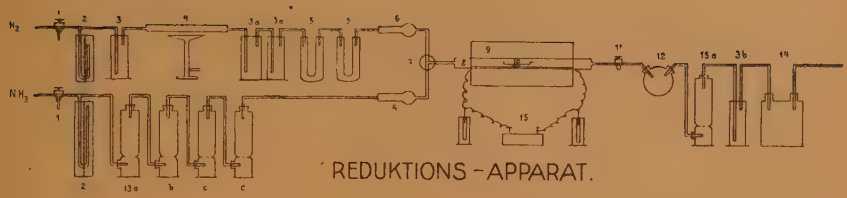
Analyse des verwandten wasserfreien Samariumchlorids.

1. 0,1350 g Subst.: 0,2260 g Ag Cl, Cl = 41,42 %
   0,0916 g Sm_2O_3, Sm = 58,52 %
   Sm: Cl = 1 : 3,002
2. 0,1408 g Subst.: 0,2360 g Ag Cl, Cl = 41,47 %
   0,0955 Sm_2O_3, Sm = 58,50 %
   Sm: Cl = 1 : 3,007

Berechnet für $SmCl_3$:	Gefunden:
Cl = 41,43 %	41,42 %, 41,47 %
Sm = 58,57 %	58,52 %, 58,50 %

Das wasserfreie Samariumchlorid ist topasgelb gefärbt, und stark hygroskopisch. Aus der Schmelze kristallisiert es in schönen langen Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser unter starker Wärmetönung auf. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich. Auch in Pyridin kann es in Lösung gebracht werden. Beim Erhitzen im trocknen Chlorwasserstoff- oder Luftstrome verfärbt es sich dunkel und hellt sich beim Abkühlen wieder auf.

Fig. 2.



REDUKTIONS-APPARAT.

1. Dreiweghahn.
2. Manometer.
3. Waschflaschen:
   a. H_2SO_4 conc
   b KOH
4. Rohr mit Cu.
5. U-Rohr mit P_2O_5
6. Gasfilter.
7. Dreiweghahn.
8. Reaktionsrohr
9. Elektr. Ofen.
10. Schiffchen.
11. Hahn
12. Vorlage.
13. Trockentürme:
    a. Natronkalk + Ätzkali.
    b. Natriumamid.
    c. Natrium + Kochsalz.
14. Absorptionsgefäß.
15. Thermoelement mit Millivoltmeter

2. Reduktionsversuche mit Samariumchlorid.

a) Vorversuche nach Matignon und Cazes.[1])

C. Matignon und Cazes haben bereits im Jahre 1906 die Reduktion des wasserfreien Samariumchlorids durchgeführt. Bezugnehmend auf deren Angaben führten wir zunächst einige orientierende Versuche mit Wasserstoff sowohl, wie mit Ammoniak durch. Aus Bild Nr. 2 ist der Aufbau der benötigten Reduktionsapparatur zu sehen. Da uns das Ammoniak durch das sich bildende Chlorammonium den Reaktionsverlauf deutlich zu erkennen gab, und sich die Reduktion infolge der Wegführung des Chlorwasserstoffs als Chlorammonium bei bedeutend niederen Temperaturen durchführen ließ, führten wir unsere Reduktionen mit einem Ammoniak-Wasserstoffgemisch aus.

b) Versuche der Reduktion mit Ammoniak-Wasserstoffgemisch.

Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und über Natronkalk, Ätzkali und schließlich über Natrium-Natriumchlorid getrocknet. Der Wasserstoff wurde zur Entfernung des Sauerstoffs über eine glühende Kupferspirale geleitet und dann mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Reduktion wurde nun in folgender Weise durchgeführt.

1) Ann. Chim. Phys. (8) **8**, 417 (1906).

Nachdem die Apparatur gut getrocknet war, wurde das wasserfreie Samariumchlorid in einem Porzellanschiffchen in das Reaktionsrohr eingeführt. Man begann allmählich mit der Erwärmung im Wasserstoffstrome und leitete langsam Ammoniak hinzu. Schon bei 400° setzte eine schwache Reaktion ein, die sich durch die Chlorammoniumbildung zu erkennen gab. Bei 620—650° trat die Hauptreaktion ein. Die Substanz schmolz unter tiefer Braunfärbung zusammen. Die Temperatur wurde mit einem eingebauten Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle sich in der Mitte des Porzellanschiffchens befand. Nach einer Reduktionsdauer von 1—1 $^1/_2$ Stunden, wurde der Ammoniakstrom abgestellt und der Überschuß an Ammoniak mit Wasserstoff verdrängt. Beim Verdrängen des Ammoniaks wurde die Temperatur noch über 600° gehalten, um Ammoniakadditionsprodukte zu vermeiden. Man ließ dann im Wasserstoffstrom erkalten.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Samariumchlorid kann man eine Aufblähung desselben beobachten. Es ist wahrscheinlich, daß die Reduktion in der Weise verläuft, daß sich zunächst unbeständige Ammoniakadditionsprodukte bilden, welche sekundär unter Abgabe von Ammoniumchlorid in Samariumchlorür übergehen.

Die ersten Reduktionsversuche lieferten uns schon einen dunkelbraun gefärbten Körper in schönen langen Kristallnadeln, wie er von C. Matignon beschrieben ist. Der braune Körper löste sich zunächst mit rotbrauner Farbe in Wasser. Die Lösung zersetzte sich sehr bald unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Samariumoxychlorid, welches weiß gefärbt und vollständig unlöslich in Wasser ist.

Die Substanz wurde analysiert und ergab folgende Resultate:

1. 0,0982 g Subst.: 0,1484 g Ag Cl, Cl = 37,38%
   0,0706 g Sm_2O_3, Sm = 62,00%

   Sm: Cl = 1 : 2,56

2. 0,0742 g Subst.: 0,1110 g Ag Cl, Cl = 37,01%
   0,0538 g Sm_2O_3, Sm = 62,53%

   Sm: Cl = 1 : 2,51

Berechnet für $SmCl_2$: Gefunden:

Cl = 32,04% 37,38%, 37,01%

Sm = 67,96% 62,00%, 62,53%

Aus den Analysen ist zu ersehen, daß die Reduktion noch nicht vollständig verlaufen ist. Es muße also noch länger reduziert werden. Die nächsten Reduktionen wurden mit einer genau abgewogenen Menge Samariumchlorid im Platinschiffchen vorgenommen, um gleichzeitig durch den Gewichtsverlust den Reduktionswert zu bestimmen. Die Reduktion wurde in $1^1/_2$ Stunden bei 650° ausgeführt.

1. 0,2875 g Subst.:
   0,0391 g Gewichtsverlust
   0,0397 g theor. Verlust
1. 0,0873 g Subst.: 0,1076 g Ag Cl, Cl = 30,53%
   0,0686 g Sm_2O_3 Sm = 67,86%
   Sm: Cl = 1 : 1,91
2. 0,0896 g Subst.: 0,1104 g Ag Cl, Cl = 30,48%
   0,0708 g Sm_2O_3, Sm = 68,14%
   Sm: Cl = 1 : 1,90

Zweiter Versuch unter denselben Bedingungen:

0,3464 g Subst.:
0,0472 g Gewichtsverlust
0,0478 g theor. Verlust

1. 0,1506 g Subst.: 0,1862 g Ag Cl, Cl = 30,59%
   0,1185 g Sm_2O_3, Sm = 67,86%
   Sm: Cl = 1 : 1,91

Die Analysenwerte zeigten, daß die Reduktion schon bedeutend weiter fortgeschritten war. Sehr auffällig sind die niederen Chlorwerte, die $1—1^1/_2$% unter dem theoretischen Chlorwert für Samariumchlorür liegen. Wir vermuteten eine Verunreinigung durch Oxychloridbildung. Addiert man nämlich Chlor- und Samariumwerte, so erhält man in jedem Falle nur 98% bezw. 98,5%.

Einige weitere Reduktionen von längerer Dauer ergaben nichts neues. Zusammenfassend konnte also festgestellt werden, daß eine weitgehende Reduktion stattfindet, die Substanz aber einen Fremdkörper enthält.

Und zwar lagen drei Vermutungen sehr nahe.

1) Das Samarium konnte im Laufe der Versuche verunreinigt worden sein,

2) oder es konnte das Chlorür durch Oxychlorid bezw.
3) durch Ammoniakadditionsprodukte verunreinigt sein.

Zunächst wurde das Atomgewicht nach der Methode von W. Feit und K. Przibylla[1]) nachgeprüft.

Eine gewogene Menge Oxyd wurde in einer genau gemessenen Menge $^1/_2$ n Schwefelsäure gelöst und der Überschuß an Schwefelsäure mittels $^1/_{10}$ n Natronlauge zurücktitiert. Methylorange diente als Indikator.

1. 0,5302 g Oxyd
vorgelegt: 25,00 cm³ Schwefelsäure
zurücktitiert: 29,31 cm³ Natronlauge
1 cm³ Schwefelsäure entspricht 0,0241 g Schwefelsäure
10 cm³ Natronlauge „ 2,19 cm³ „
Me = 150,2

2. 0,4512 g Oxyd
vorgelegt: 21,95 cm³ Schwefelsäure
zurücktitriert: 27,93 cm³ Natronlauge
Me = 149,6

Wir hatten nunmehr die Gewißheit, ein vollständig einwandfreies Samarium zu besitzen.

Das weiterhin vermutete Ammoniakadditionsprodukt konnte in keinem Falle festgestellt werden. Die Prüfung auf Ammoniak wurde durch Kochen des Chlorürs mit Natronlauge vorgenommen. Das Destillat wurde mit Merkuronitrat geprüft. Es konnte sich also nur noch um eine Verunreinigung des Samariumchlorürs durch Oxychlorid handeln, welches sich durch geringe Mengen Feuchtigkeit, aus den Reaktionsgasen stammend, gebildet hatte.

Um nunmehr auch die geringste Berührung des sehr hygroskopischen wasserfreien Samariumchlorids mit der feuchten Außenluft zu vermeiden, wurde fortan die Entwässerung des wasserhaltigen Chlorids und die Reduktion in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt.

Bild Nr. 3 Apparatur im Grundriß.

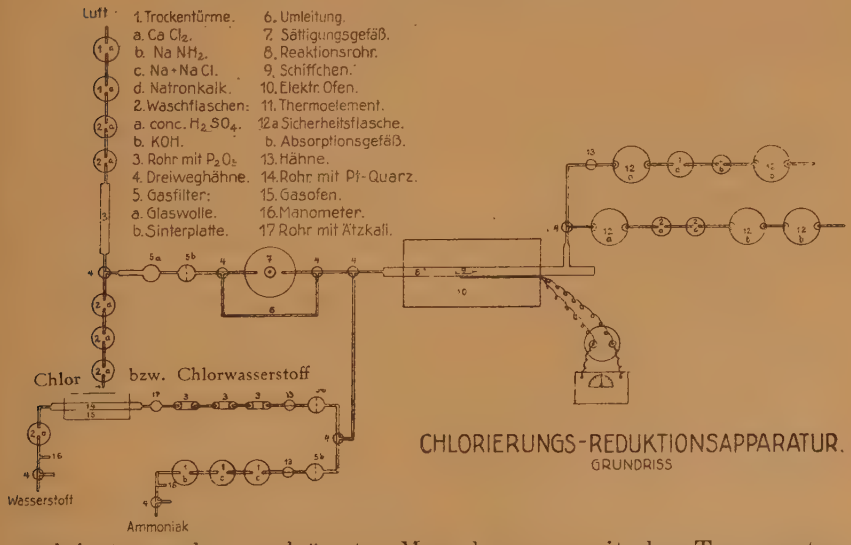
Die Darstellung des Chlorürs in der geschlossenen Apparatur war nun folgende:

Nachdem man das wasserhaltige Samariumchlorid, welches man zweckmäßig bei 105° schon gut vorgetrocknet in den

1) Z. anorg. Ch. **48**, 202 (1905), Bd. **50**, 249 (1906).

elektrischen Ofen eingeführt hatte, füllte man die Apparatur mit Salzsäuregas, welches durch 4 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und durch eine Filterplatte aus gesintertem Glas filtriert wurde, um evtl. Spuren mit gerissener Schwefelsäure zurückzuhalten. Die Leitungen für Wasserstoff- und Ammoniakgas waren durch einen Dreiweghahn vollständig abgesperrt. Die Entwässerung wurde nun in der schon beschriebenen Weise durchgeführt. Bei 300° wurde dann der Salzsäurestrom abgestellt. Die überschüssige Salzsäure wurde nun durch Wasserstoff, der zur Entfernung des Sauerstoffs durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung und über eine glühende Kupferspirale und schließlich durch konz. Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd

Fig. 3
(enthält bereits die auf S. 14 beschriebenen Abänderungen)



geleitet wurde, verdrängt. Man begann mit der Temperatursteigerung. Bei 600° wurde ein schwacher Ammoniakstrom, der über metallischem Natrium und weiter noch über Natriumamid und Natrium-Natriumchloridgemisch getrocknet war, hinzugeschaltet. Es erwies sich als zweckmäßig, mit ungefähr $^2/_3$ Ammoniak und $^1/_3$ Wasserstoff zu arbeiten. Die Reduktion setzte sofort ein. Da sich die Hauptreaktion bei 620—650° vollzieht, wurde mit der weiteren Temperatursteigerung gewartet, bis die Hauptreaktion beendet war, um ein Verspritzen der Substanz zu vermeiden. Nach der Hauptreaktion steigerte

man die Temperatur noch auf 700° und ließ die Reduktion noch einige Zeit gehen, bis keine Chlorammoniumentwicklung mehr beobachtet wurde. Das Ammoniak wurde nun wieder abgeschaltet. Alsdann verdrängte man den Überschuß desselben noch über 600° mit Wasserstoff, um, wie schon erwähnt, Additionsprodukte zu vermeiden und ließ im Wasserstoffstrome vollkommen erkalten.

Das erhaltene Chlorür wurde dann in Wägeröhrchen über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Trotz des Zusammenbaues der Apparaturen zu einem vollständig geschlossenen System, brachten uns die folgenden Reduktionen noch nicht den gewünschten Erfolg. Die Chlorwerte waren immer noch unter dem thooretischen Wert für Samariumchlorür. Ebenfalls ergänzten sich die Chlor- und Samariumwerte noch nicht auf 100%. Es mußte also noch Oxychlorid vorhanden sein. Die erhaltenen Produkte hatten immer einen schwachen weißen Anflug; durch diesen gibt sich die Anwesenheit der geringsten Spuren von Feuchtigkeit, welche entweder von den Wandungen des Gefäßes oder aus den Gasen stammen konnten, sofort zu erkennen.

Und zwar konnte man bei jedem Produkt feststellen, daß der Körper unter der weißen Schicht reduziert war. Er war also zunächst reduziert und später zersetzt worden.

Während Samariumchlorür und Samariumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wohl hygroskopisch, aber nicht ausnehmend stark feuchtigkeitsempfindlich sind, ist dieses bei der, bei der Reduktion herrschenden Temperatur ganz besonders stark der Fall.

Da wir nun gegen Ende der Reaktion mit einem etwas kräftigeren Wasserstoffstrom arbeiteten als zu Beginn der Reduktion, vermuteten wir die Feuchtigkeit beim Wasserstoff.

Die Waschflaschen mit alkalischer Pyrogalollösung wurden beseitigt. Der Wasserstoff wurde nun über glühenden Platin-Quarz zur Entfernung des Sauerstoffs und schließlich zur Trocknung durch ein Rohr mit Ätzkali und durch zwei 40 cm lange Röhren mit frisch sublimiertem Phosphorpentoxyd geleitet.

Die ersten Reduktionen lieferten uns schon einen oxychloridfreien Körper, abgesehen von einer ganz geringen Menge Oxychlorid im vorderen Teile des Schiffchens. Die Reduktionsdauer wurde auf 6 Stunden erhöht.

Da die Substanz in der vorderen Hälfte des Schiffchens nicht ganz einwandfrei war, wurde nur die hintere Hälfte analysiert.

1. 0,1948 g Subst.: 0,2622 g Ag Cl, Cl = 33,24 %
0,1509 g Sm_2O_3, Sm = 66,80 „
Sm : Cl = 1 : 2,11.

2. 0,1249 g Subst.: 0,1680 g Ag Cl, Cl = 33,20 „
0,0969 g Sm_2O_3, Sm = 66,85 „
Sm : Cl = 1 : 2,11.

Aus den Analysen war zu ersehen, daß schon eine weitgehende Reduktion stattgefunden hatte. Es war zu vermuten, daß die Reaktion gegen Ende bedeutend träger wird. Die Reaktionsdauer mußte noch erhöht werden. Bei allen folgenden Reduktionen wurden immer wieder geringe Spuren von Oxychlorid im vorderen Teil des Schiffchens festgestellt.

Um nun auch diese geringen Verunreinigungen auszuschließen, entschloß man sich nunmehr, bei den Reduktionen ein zweites Schiffchen mit geringer Menge Samariumchlorid vorzuschalten. Das daraus ebenfalls entstehende Samariumchlorür diente somit als Trockenmittel für den Gasstrom, indem es die noch vorhandenen geringen Mengen Feuchtigkeit aufnahm. In der Tat führte diese Maßnahme endlich zu einem vollständig einwandfreien Produkte. Die nächsten Reduktionen wurden nun 10 Stunden unter den bekannten Bedingungen durchgeführt.

Das vordere Schiffchen (dem Gasstrom zugewandt) enthielt in der vorderen Hälfte, wie vorausgesehen, immer wieder geringe Mengen Oxychlorid. Die Substanz des hinteren Schiffchens erwies sich dagegen immer als vollständig einwandfrei.

Der Inhalt der beiden Schiffchen wurde zonenweise analysiert und ergab folgende Resultate:

1. 0,1212 g Subst.: 0,1614 g Ag Cl, Cl = 32,94 %
0,0948 g Sm_2O_3, Sm = 67,45 „
Sm : Cl = 1 : 2,07.

2. 0,1089 g Subst,: 0,1438 g Ag Cl, Cl = 32,67 „
0,0850 g Sm_2O_3, Sm = 67,31 „
Sm : Cl = 1 : 2,06.

3. 0,1280 g Subst.: 0,1670 g Ag Cl, Cl = 32,28 %
0,1004 g Sm_2O_3, Sm = 67,64 „
Sm : Cl = 1 : 2,02.

4. 0,1378 g Subst.: 0,1786 g Ag Cl, Cl = 32,06 „
0,1075 g Sm_2O_3, Sm = 67,28 „
Sm : Cl = 1 : 2,02.

5. 0,1291 g Subst.: 0,1672 g Ag Cl, Cl = 32,04 „
0,1012 g Sm_2O_3, Sm = 67,80 „
Sm : Cl = 1 : 1,99.

6. 0,1606 g Subst.: 0,2040 g Ag Cl, Cl = 31,42 „
0,1256 g Sm_2O_3, Sm = 67,44 „
Sm : Cl = 1 : 1,996.

Betrachtet man die Summen aus den Chlor- und Samariumwerten, so erhält man bei

1. 100,39 %
2. 99,98 %
3. 99,20 %
4. 99,34 %
5. 99,84 %
6. 98,86 %

Die Zusammenstellung ergab uns ein klares Bild von dem Übergang in der Oxychloridbildung.

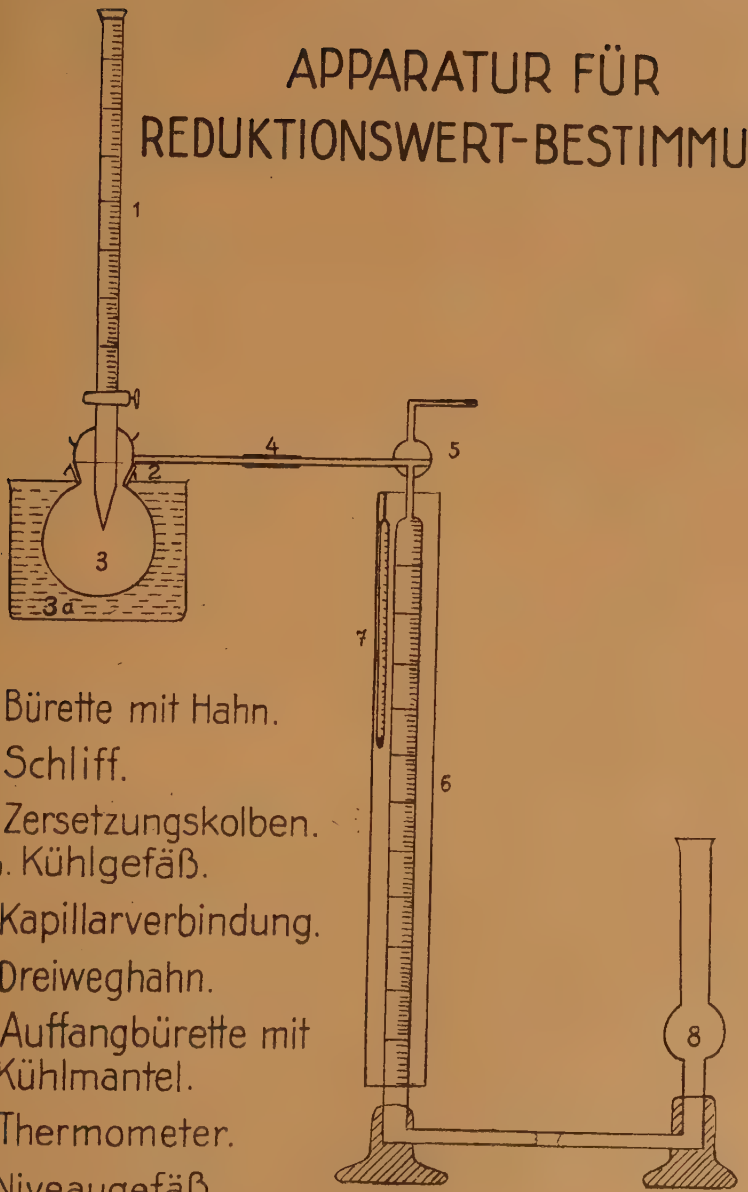
Ferner war zu ersehen, daß noch länger reduziert werden mußte. Der mittlere Chlorwert ist Cl = 32,7 %, also hatte man schon ein Produkt, das wenigstens 92 % Samariumchlorür enthält. Denn nach der Theorie macht 0,1 % des Chlorwertes ungefähr 1 % Samariumchlorid aus.

Bei den folgenden Versuchen in der alten Apparatur betrug die Reduktionsdauer im Mittel 12 Stunden.

Zur Bestimmung des Reduktionswertes wandten wir neben der gravimetrischen Bestimmung nunmehr auch die volumetrische Methode an, die, wie schon erwähnt, darauf begründet ist, daß zwei Mol. Sm Cl_2, ein Mol. Wasserstoff durch Zersetzen von Wasser oder Säure frei machen. In Bild Nr. 4 ist die Apparatur dargestellt. Sie besteht aus einem Zersetzungskolben, durch einen Schliff abgeschlossen, der eine Bürette in $^1/_{100}$ cm^3 Teilung und eine seitlich angesetzte Kapillare trägt. Letztere stellt die Verbindung mit der Auffangbürette dar, die ebenfalls in $^1/_{100}$ cm^3 geteilt ist. Die Auffangbürette wird durch

Fig. 4.

APPARATUR FÜR REDUKTIONSWERT-BESTIMMUNG



1. Bürette mit Hahn.
2. Schliff.
3. Zersetzungskolben.
3a. Kühlgefäß.
4. Kapillarverbindung.
5. Dreiweghahn.
6. Auffangbürette mit Kühlmantel.
7. Thermometer.
8. Niveaugefäß.

einen Dreiweghahn abgeschlossen und ist von einem Glasmantel umhüllt, der mit Wasser gefüllt ist und dazu dient, äußere Temperaturschwankungen zu vermeiden. Entsprechend muß natürlich bei der Durchführung eines Versuches das Zersetzungsgefäß von einem Wassermantel umhüllt sein. Die Analyse wurde nun in folgender Weise durchgeführt.

Die abgewogene Substanz (0,1—0,15 g) wurde mit Wägegläschen in den trockenen Zersetzungskolben gebracht, welcher nun mit dem gut eingefetteten Schliff verschlossen wurde. Darauf wurde innen und außen der Druck ausgeglichen, die Bürette auf 0 eingestellt, die dann mittels Dreiweghahn abgeschlossen wurde. Letzterer stellte gleichzeitig die Verbindung mit dem Zersetzungsgefäß her. Die Substanz wurde nun mit einer 15%igen Salzsäure, die durch die auf dem Schliff befindliche Bürette eingeführt wurde, zersetzt.

Der Umsatz erfolgt sofort. Das Gas wurde über mit Wasserstoff gesättigtem Wasser aufgefangen. Nachdem das Volumen konstant war, stellte man folgende Daten fest.

1. Einwage
2. Gesamtvolumen = V
3. Temperatur des gemessenen Volumens = t_v
4. Barometerstand = B
5. Temperatur am Barometer = t_b
6. cm^3 zu gegebener Säure,
7. Wasserdampftension für gemessene Temp.

Das um die Anzahl hinzugefügter cm^3 Säure verminderte Gesamtvolumen wird auf 0° und 760 m/m trocken reduziert.

Gemäß der Reaktion:

$$2\ Sm\ Cl_2 + 2\ H\ Cl = 2\ Sm\ Cl_3 + H_2$$

entspricht 1 g $Sm\ Cl_2$ bei 0° und 760 m/m 50,63 cm^3 Wasserstoff. Man erhält durch einfache Division der gefundenen Anzahl cm^3 und der theoretischen Anzahl, den Prozentgehalt an Samariumchlorür.

Die Diskussion der Fehlerquellen, welche bei diesen Analysenmethoden in Frage kommen, ergibt folgendes:

0,1000 g $Sm\ Cl_2$ ergeben 5,06 cm^3 Wasserstoff trocken bei 0° und 760 m/m

0,1000 g $Sm\ Cl_2$ ergeben 5,515 cm^3 Wasserstoff feucht bei 16° und 750 m/m

Temperaturfehler + 1° = + 0,02 cm³ H_2 = + 0,38% Sm Cl_2
Ablesungsfehler ± 0,02 cm³ = ± 0,38% Sm Cl_2
Wägefehler ± 0,0002 g = ± 0,011 cm³ H_2 + 0,19% Sm Cl_2
Die Hauptfehlerquellen liegen also in der Ablesung des Volumens und der Temperatur. Die Temperatur wurde deshalb mit einem in $^1/_{10}$ Graden geteiltem Thermometer abgelesen, während sich das Volumen ohne Schwierigkeit auf $^1/_{100}$ cm³ genau ablesen ließ.

Das durch zwölfstündige Reduktion erhaltene Chlorür ergab folgende Werte:

1. 0,1816 g Subst.: 0,2374 g Ag Cl, Cl = 32,34%
2. 0,1095 g Subst.: 0,2476 g Ag Cl, Cl = 32,32%

Dieselbe Substanz volumetrisch analysiert ergab folgende Werte:

1. 0,1124 g Subst., V = 8,75 cm³, cm³ H Cl = 3,13
   V_t = 5,62 cm³, B = 748,45 m/m, t_b = 13°, t_v = 12,8°
   91,48% Sm.Cl_2
2. 0,1359 g Subst., V = 9,35 cm³, cm³ Cl = 2,38
   V_t = 6,97 cm³, B = 725,25 m/m, t_b = 14°,
   t_v = 12,5°
   92,70% Sm Cl_2
3. 0,1043 g Subst., V = 9,45 cm³, cm³ H Cl = 4,23
   V_t = 5,22 cm³, B = 743,85 m/m, t_b = 13°
   t_v = 11,8°
   91,24% Sm Cl_2

Die Substanz des vorderen Schiffchens, die, wie schon gesagt, immer etwas Oxychlorid enthielt, wurde ebenfalls volumetrisch analysiert.

1. 0,1052 g Subst., V = 9,74 cm³, cm³ H Cl = 4,48
   V_t = 5,26 cm³, B = 745,75 m/m, t_b = 13°
   t_v = 10,9°
   91,74% Sm Cl_2
2. 0,1171 g Subst., V = 8,93 cm³; cm³ H Cl = 3,22
   V_t = 5,71 cm³, B = 743,85 m/m, t_b = 13°
   t_v = 11°
   89,47% Sm Cl_2

Berechnet man aus den Chlorwerten unter Zugrundlegung der Relation eine Erhöhung von 0,1% Cl über den theoretischen Wert von 32,04% Cl entsprechen 1% Samariumchlorid im

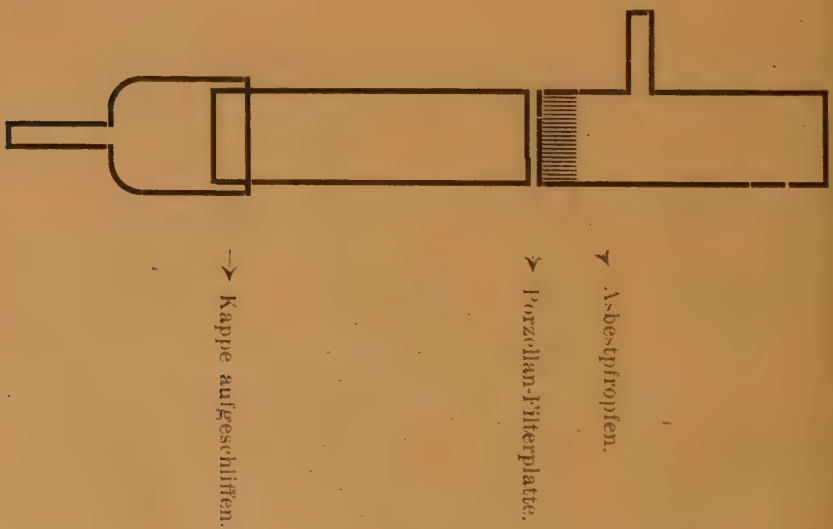
Samariumchlorür, die Menge des im Produkte enthaltenen Chlorürs, so kommt man auf einen Gehalt von 97% Samariumchlorür.

Die Gasanalyse lieferte dagegen bedeutend niedere Werte, was darauf zurückgeführt werden konnte, daß einerseits die Reaktion nicht vollständig verläuft, andererseits die Lösung im Reaktionsgefäß an Wasserstoff übersättigt bleibt.

Daraus kann geschlossen werden, daß die aus der Gasanalyse erhaltenen Zahlen Mindestwerte darstellen. Und in diesem Sinne sind dieselben stets gewertet worden.

Andererseits können zu hohe Chlorwerte dadurch bedingt sein, daß Spuren des bei der Reduktion sich bildenden Chlorammoniums insbesondere bei der Herausnahme des Schiffchens nach beendetem Versuche zu dem Samariumchlorür gelangen konnten.

Um diese Fehlerquelle vollständig auszuschließen, wurde in das Reaktionsrohr gemäß nachstehender Zeichnung ein Filter angebracht.



Da die Reduktion noch immer nicht vollständig beendigt war, wurde die Reduktionsdauer auf 16 Stunden für 1 g Samariumchlorid erhöht, und zwar wurden die Bedingungen dahin geändert, daß in den letzten vier Stunden die Temperatur auf 800° gesteigert wurde.

Das schwer schmelzbare Glasrohr war nach dem Versuche stark korrodiert. Die geringe Substanzmenge, die verspritzt war, hatte sich an der Rohrwand festgesetzt. Die Porzellanschiffchen dagegen waren noch vollständig einwandfrei.

1. 0,1189 g Subst.: 0,1550 g Ag Cl, Cl = 32,25 %
   0,0934 g Sm_2O_3, Sm = 67,74 „
   Sm: Cl = 1 : 2,019
2. 0,1452 g Subst.: 0,1889 g Ag Cl, Cl = 32,18 „
   0,1143 g Sm_2O_3, Sm = 67,88 „
   Sm: Cl = 1 : 2,011

Volumetrische Methode:

1. 0,1054 g Subst., V = 8,08 cm³, cm_3 H Cl = 2,34
   V_t = 5,74 cm³, B = 747 m/m, t_b = 11°
   t_v = 13,9°

   98,80% Sm Cl_2

2. 0,1049 g Subst., V = 8,73 cm³, cm³ H Cl = 3,06
   V_t = 5,67 cm³, B = 742,75 m/m, t_b = 12°
   t_v = 14°

   97,44% Sm Cl_2

Es wurde nun auch versucht den Reduktionswert titrimetrisch mittels einer Jodlösung zu bestimmen. Und zwar in der Weise, daß das Samariumchlorür in überschüssige, angesäuerte Jodlösung gebracht und nach Reaktionsende der Überschuß des Jods zurücktitriert wurde. Leider war diese bequeme Methode nicht anwendbar, wie folgender Versuch zeigt, da neben der Oxydation durch Jod auch freier Wasserstoff auftritt, welcher entweicht.

Versuch:

0,1833 g Subst.
Jodlösung vorgelegt: 20,18 cm³
1 cm³ Jodlösung entspricht 0,01268 g Jod
zurücktitriert: mit 17,10 cm³ Natriumthiosulfat
1 cm³ Natriumthiosulfatlösung entspr. 0,01242 g Jod, demnach wurden 0,0435 g Jod verbraucht.

Blindversuch:

vorgelegt 20 cm³ Jodlösung
zurücktitriert 20,58 cm³ Natriumthiosulfatlsg.
verbraucht 0,0020 g Jod

0,0435
0,0020

0,0415 g Jod wurden also verbraucht.

Nach der Theorie macht 1 g $SmCl_2$ 0,5735 g Jod frei
0,1833 g $SmCl_2$ 0,1051 „ „ „

Reduktionswert = 39,5%.

Der Blindversuch mußte unter denselben Bedingungen durchgeführt werden, da der Versuch in einer stark angesäuerten Jodlösung durchgeführt wurde.

Nach unseren letzten Reduktionen hatten wir nunmehr ein Produkt, das wenigstens 98,5% Samariumchlorür enthielt.

Was nun die Bildung der immer wieder noch auftretenden geringen Menge Oxychlorid im vorderen Schiffchen anbetrifft, so muß man bedenken, daß unter den allerungünstigsten Bedingungen gearbeitet wurde. Erstens geringe Mengen Substanz und zweitens äußerst große Oberfläche. Zudem ist nur $^1/_{100}$ cm^3 Wasser notwendig, um 0,1 g Samariumchlorür in Oxychlorid zu verwandeln, und die Einwage betrug in jedem Schiffchen nur ungefähr 0,7—1 g Substanz.

Allem Anschein nach war es nun nicht möglich, zu einem vollständig 100%igen Samariumchlorür zu gelangen. Trotzdem wurden nun noch einige weitere Reduktionen 20 Stunden lang durchgeführt. Der Reduktionswert war aber genau wieder derselbe, wie bei den letzten Reduktionen.

1. 0,1065 g Subst., V = 9,76 cm^3, cm^3 H Cl = 4,09
   V_t = 5,67 cm^3, t_v = 16,5°, B = 763,3 m/m,
   t_b = 16°

   Reduktionswert = 97,60%.

2. 0,1155 g Subst., V = 9,78 cm^3, cm^3 H Cl = 3,60
   V_t = 6,18 cm^3, t_v = 17,3°, B = 763,3 m/m,
   t_b = 16°

   Reduktionswert = 97,84%.

Ich begnügte mich nun mit dem erhaltenen Produkt.

Eigenschaften des Samariumchlorürs.

Der Schmelzpunkt des erhaltenen Chlorürs liegt bei ungefähr 740°. Die Angaben von C. Matignon und E. Cazes über die Eigenschaften des Chlorürs konnten vollständig bestätigt werden.

Im Wasser löste sich das Chlorür mit tiefbrauner Farbe auf. Die Lösung ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich in kürzester Zeit unter Aufhellung und Abscheidung von Oxychlorid unter Entwicklung von Wasserstoff. Versuche, die Lösung durch Übersättigen mit Wasserstoff bezw. durch Zugabe von Alkalichloriden (Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid) zu stabilisieren, hatten keinen Erfolg. Schwermetallsalze werden aus der Lösung zum Metall reduziert, wie sich bei Anwendung eines bleihaltigen Rubidiumchlorids zeigte. Bei Gegenwart von Wasserstoffionen geht die Zersetzung spontan vor sich. Durch Zusatz von Alkalisulfaten fällt aus der Lösung ein hell orangefarbener Niederschlag, der beständiger ist. Allerdings war das Sulfat, wegen der nicht zu verhindernden sofort eintretenden Zersetzung der Chlorürlösung, welche zur Abscheidung von Oxychlorid führt, nicht vollständig rein zu erhalten.

Weitere Versuche, das Samariumchlorür mit anderen Lösungsmitteln in Lösung zu bringen, verliefen vollständig negativ. Es löste sich weder in flüssigem Ammoniak, mit dem es ein Additionsprodukt bildete, noch in flüssiger schwefliger Säure, bezw. in flüssiger oder siedender Blausäure.

Auch in flüssigen Chloriden, wie Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid bezw. Zinntetrachlorid trat keine Lösung ein.

Nur in geschmolzenem Lithiumchlorid und Natriumchlorid schien es sich teilweise zu lösen. Doch konnte dies wegen der tiefen Färbung, welche die Schmelzen durch Samariumchlorür annehmen und der dadurch bedingten Lichtemmission der geschmolzenen Salze nicht vollständig entschieden werden.

Organische Lösungsmittel, Äthylalkohol, Glyzerin, Isobutylalkohol, Milchsäureätylester, Äthyläther, Anisol, Azeton, Chloroform, Bromäthyl, Essigsäureanhydrid, Azetonitril, Methylamin, Piperidin, Pyridin etc. waren vollständig ohne Wirkung.

c. Reduktion des Samariumchlorids mit Wasserstoff allein.

Wie schon mitgeteilt, wurden bereits bei den Vorversuchen Reduktionen mit Wasserstoff durchgeführt. Es handelte sich also nur noch um eine genaue Feststellung der Reak-

tionstemperaturen und des Reduktionswertes bei bestimmter Reduktionsdauer.

Der Reaktionsbeginn wurde bei 450—500° beobachtet. Bei weiterer Temperatursteigerung tritt ebenfalls eine allmähliche Verfärbung in braun ein. Die Substanz schmilzt bei 620 bis 630°, wobei die Farbe in tief braunschwarz übergeht. Die Reaktion wird heftiger, was sich an der Entwicklung des Chlorwasserstoffs zu erkennen gibt. Erhöht man die Temperatur auf 750—800°, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Reaktion geht aber bedeutend ruhiger vor sich als mit Ammoniak. Ein Aufblähen der Substanz findet nicht statt.

Die Versuche wurden mit einer genau abgewogenen Menge durchgeführt, um durch den Gewichtsverlust gleichzeitig den Reduktionswert ungefähr zu bestimmen.

Erster Versuch: Reduktionsdauer 2 Stunden bei 750—800°.

0,3934 g Subst.

0,0443 g Gewichtsverlust = 11,26%

Theoretischer Verlust = 13,81 % für Samariumchlorid in Samariumchlorür berechnet.

Zweiter Versuch: Reduktionsdauer 3 Stunden bei 750—800:

0,7304 g Subst.

0,0841 g Gewichtsverlust = 11,52%

Bei der Annahme, daß nur Reduktion und keine Oxychloridbildung erfolgt ist, würde sich daraus bei Versuch

1) 1 Produkt mit **81,5**% **Sm Cl**$_2$ und bei Versuch

2) mit **83,38**% **Sm Cl**$_2$ errechnen.

Analyse des letzten Produktes:

1) 0,1319 g Subst., 0,1826 g Ag Cl, Cl = 34,25%
0,1004 g Sm_2O_3 Sm = 65,65 „
Sm : Cl = 1 : 2,213.

2) 0,1774 g Subst., 0,2468 g Ag Cl, Cl = 34,41 „
0,1355 g Sm_2O_3, Sm = 65,82 „
Sm : Cl = 1 : 2,218.

Volumetrische Methode:

1) 0,1219 g Subst., V = 9,46 cm³, cm³ H Cl = 4,02
V_t = 5,44 cm³, t_v = 15,4°, B = 749 m/m, t_b = 20°
Reduktionswert: 80,53%.

2) 0,1411 g Subst., V = 9,40 cm³, cm³ H Cl = 3,11
V_t = 6,29 cm³, t_v = 13,2°, B = 749,3 m/m, t_b = 16°
Reduktionswert: 81,33%.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß zur Reduktion des Samariumchlorids mit Wasserstoff bedeutend höhere Temperaturen notwendig sind, als bei der Reduktion mit Wasserstoff-Ammoniakgemisch. Denn unter letzteren Versuchsbedingungen wurde bereits, wie schon beschrieben, bei derselben Reduktionsdauer und bei einer Temperatur von 700° ein Produkt erhalten, welches wenigstens 87 % Samariumchlorür enthielt.

d) Reduktionsversuch an der Kathode.

Versuche, das Samariumchlorür durch elektrolytische Reduktion darzustellen, verliefen nicht ungünstig. Zu diesem Zwecke wurde das wasserfreie Samariumchlorid in vollkommen wasserfreiem Pyridin gelöst und entsprechend gearbeitet wie Kahlenberg[1]) das Lithium dargestellt hat.

Es bedarf nur noch einer systematischen Untersuchung, um hierüber abschließend urteilen zu können. Wahrscheinlich ist dieser Weg auch gangbar.

---

[1]) J. of phys. Chem. **3**, 601 1 (899).

3. Versuche zur Herstellung von niederen Chloriden mit anderen seltenen Erdelementen.

Nachdem die Versuche von Matignon über die Herstellung des Samariumchlorürs durch die vorliegende Arbeit bestätigt worden und die Reaktionsbedingungen sowie die Eigenschaften des Chlorürs eingehend studiert worden waren, sollten noch Versuche unternommen werden zur Orientierung über die Bildungsmöglichkeiten von niederen Chloriden bei den vor dem Samarium stehenden Ceriterdenelementen.

Es wäre zwecklos gewesen, hierfür sofort die reinen Erden zu verwenden, da sich ja bereits bei Versuchen mit Ceriterdengemischen die Reduktionswirkung zeigen mußte.

Allerdings war es notwendig, cerfreie Gemische zu verwenden, weil sonst gerade bei der Gegenwart dieses Elementes Komplikationen auftreten konnten.

Als Ausgangsmaterial diente ein cerfreies Ceriterdengemisch, dessen Atomgewicht zunächst nach der Methode von Feit u. Przibylla[1]) bestimmt wurde.

Bei der Durchführung der Atomgewichtsbestimmung wurde jedesmal eine Zerstörung des Indikators beobachtet. Diese Erscheinung war auf das Vorhandensein von höheren Oxyden ($Pr O_2$ bezw. $Pr_6 O_{11}$) zurückzuführen. Wir erhielten also falsche Resultate. Das Oxydgemisch mußte daher zunächst im Wasserstrome konstant geglüht werden, um ein einheitliches Material zu erhalten. Dieses wurde bei cr. 850° durchgeführt. Weiter erwies es sich als unbedingt notwendig, daß sämtliche Lösungen auf denselben Punkt titriert wurden. Da die Lösungen des Erdgemisches durch starken Gehalt an Neodym schwach violett gefärbt waren, wurde bei der Titration eine Vergleichslösung des Sulfates verwandt, die jeweils die entsprechende Menge Oxyd gelöst enthielt, die zur Titration verwandt wurde.

1) Ztschr. anorg. Ch. Bd. **43**, S. 202 (1905), Bd. **50**, 249 (1906).

Atomgewichtsbestimmungen.

1. 0,6865 g Oxyd
   vorgelegt: 34,38 cm³ Schwefelsäure
   zurücktitriert: 50,30 cm³ Natronlauge
2. 0,7506 g Oxyd
   vorgelegt: 38,61 cm³ Schwefelsäure
   zurücktitriert: 60,25 cm³ Natronlauge
3. 0,4841 g Oxyd
   vorgelegt: 24,44 cm³ Schwefelsäure
   zurücktitriert: 36,47 cm³ Natronlauge

1 cm³ Schwefelsäure entspricht 0,02500 g Schwefelsäure
10 cm³ Natronlauge entspricht 2,041 cm³ „

1. Me = 143,8
2. Me = 143,9
3. Me = 143,6

Mittelwert Me = 143,7

Die wasserfreien Chloride wurden zunächst aus den Oxyden durch chlorieren mit Tetrachlorkohlenstoff bezw. Schwefelchlorür hergestellt. Die günstigste Chlorierungstemperatur lag bei 560—600°. Es erwies sich aber wieder als zweckmäßiger, die wasserfreien Chloride durch Entwässern der wasserhaltigen im Chlorwasserstoffstrome darzustellen.

Analyse des wasserfreien Chlorids.

1. 0,2577 g Subst.: 0,4433 g Ag Cl, Cl = 42,56 %
   0,1729 g Me_2O_3, Me = 57,50 „
   Me: Cl = 1 : 3,000
2. 0,2477 g Subst.: 0,4256 g Ag Cl, Cl = 42,51 „
   0,1663 g Me_2O_3, Me = 57,53 „
   Me: Cl = 1 : 2,994

Berechnet für $MeCl_3$:	Gefunden:	
Cl = 42,54 %	42,56 %,	42,51 %
Me = 57,46 „	57,50 „	57,53 „

Die wasserfreien Chloride des Erdgemisches sind gelblich weiß gefärbt und haben einen schwachen Stich ins violette, vom starken Neodymgehalt herrührend. Sie kristallisieren in langen Nadeln und sind äußerst hygroskopisch. In Wasser lösen sie sich vollständig klar auf. Ebenfalls lassen sie sich in Alkohol leicht in Lösung bringen.

a) Reduktion der Mischchloride mit Wasserstoff-Ammoniakgemisch.

Die Reduktion wurde in derselben Apparatur, wie sie für die Reduktion des Samariumchlorids verwendet wurde, durchgeführt. Der Reduktionsbeginn wurde schon bei 450° beobachtet. Bei ungefähr 700° setzte die Hauptreaktion ein. Die Substanz färbte sich allmählich tiefbraun.

Reduktionsdauer des ersten Versuches bei 700—750°. Das erhaltene Produkt war tiefbraun gefärbt und ergab folgende Analysenwerte:

1) 0,2432 g Subst.: 0,4097 g Ag Cl, Cl = 41,68 %
2) 0,2507 „ „ 0,4228 „ „ „ Cl = 41,72 „

Berechnet für $MeCl_2$:

Cl = 33,04 %
Me = 66,96 „

Gasanalyse:

1) 0,0936 g Subst.. V = 8,04 cm³, cm³ H Cl = 6,74
V_t = 1,30 cm³, t_v = 19,6°, B = 756 m/m, t_b = 18°
Reduktionswert: 7,77 %.

2) 0,3060 g Subst., V = 7,00 cm³, cm³ H Cl = 5,74
V_t = 1,26 cm³, t_v = 15,5°, B = 755,85 m/m, t_b = 17,5°
Reduktionswert: 7,27 %,

Weitere Reduktionen bei derselben Temperatur, aber bei erhöhter Reduktionsdauer ergaben keine höheren Reduktionswerte. Der erhaltene Reduktionswert rührt sehr wahrscheinlich nur von dem in dem Erdgemisch enthaltenen Samarium her.

Es mußten nun vor allen Dingen Reduktionen bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden.

Die folgenden Reduktionen werden bei 1000—1100° vorgenommen. Als Gefäßmaterial diente Quarz. Das Gefäßmaterial wurde sehr stark korrodiert, so daß unser Produkt stark silikathaltig war. Eine eindeutige Analyse war also nicht zu erwarten. Wie aus der Analysenzusammenstellung hervorgeht, schwanken die Reduktionswerte zwischen 6—12 %. Die Werte sind natürlich in keiner Weise eindeutig.

Zusammenstellung der Analysen von den bei 1000—1100° erhaltenen Reduktionsprodukten des Erdgmisches:

1) 0,2396 g Subst., V = 6,42 cm³, cm³ H Cl = 5,55
V_t = 0,87 cm³, t_v = 15,10, B = 754,8 m/m, t_b = 19°
Reduktionswert: 6,41%.

2) 0,4266 g Subst., V = 7,51 cm³, cm³ H Cl = 5,88
V_t = 1,63 cm³, t_v = 20°, B = 755,75 m/m, t_b = 20°
Reduktionswert: 6,60%.

3) 0,3060 g Subst., V = 7,02 cm³, cm³ H Cl = 5,90
V_t = 1,12 cm³, t_v = 15,5°, B = 755,45 m/m, t_b = 19°
Reduktionswert: 6,46%.

4) 0,0809 g Subst., V = 6,39 cm³, cm³ H Cl = 5,77
V_t = 0,62 cm³, t_v = 20,4°, B = 744,55 m/m, t_b = 18,5°
Reduktionswert: 12,72%.

Diese Ergebnisse zeigen, daß, wenn überhaupt eine Reduktion der Chloride der anderen Ceriterdenelemente möglich ist, diese erst vollständig bei Temperaturen oberhalb 1000° erfolgen wird. Diesen Versuchen stand aber die Korrosion des Gefäßmaterials gegenüber, deren Beginn bereits bei 800°, bei längerer Versuchsdauer beobachtet wurde. Die erste Vermutung ging dahin, daß nicht die Halogenide selbst, sondern Ammoniak die Korrosion bewirkt. Die Versuche, die daraufhin angestellt wurden, ergaben aber auch bei 1100° noch keine Einwirkung des Ammoniaks auf das Gefäßmaterial. Die Korrosion wird also nur durch die Chloride hervorgerufen.

Die Materialfrage ist eben hier, wie immer, wenn das Gebiet von über 1000° beschritten wird, die Hauptschwierigkeit. Versuche mit Schiffchen aus elektrischem gesintertem Graphit verliefen infolge der großen Porosität des Materials negativ, da das geschmolze Chlorid in das Schiffchen hineinsinterte.

Vielleicht wird es möglich sein, mit Schiffchen, die mit einer Glasur aus Vanadincarbid nach O. Ruff[1]) überzogen sind, bessere Resultate zu erzielen. Die Anwendung von Platin verbietet sich bei diesen Temperaturen, da das Platin im Wasserstoffstrome bereits brüchig wird.

1) Ztschr. f. anorg. Ch. Bd. 117, 174 (1923).

b) Reduktionsversuche der Mischchloride mit Aluminiumpulver.

Bereits Matignon[1]) hat Versuche über die Reduktion des Samariumchlorids mit Aluminiumpulver vorgenommen, ohne dabei zu guten Ergebnissen zu gelangen.

Da inzwischen diese Reduktionsmethode von O. Ruff und seinen Schülern[2]) bei seinen Arbeiten über die Reduktion der Zirkon-Titan-Tantal- und Niobchloride usw. weitgehend ausgebaut und verbessert worden ist, wurde diese Methode von mir auch zu Versuchen der Darstellung niederwertiger Chloride aus den Erdgemischen angewandt.

Die Versuchsanordnung war die folgende:

Das nach O. Ruff hergestellte Filtrierschießrohr wurde gut gereinigt, im Vakuum gut getrocknet und nach dem Evakuieren mit Kohlensäure, die peinlichst getrocknet und vom Sauerstoff befreit war, gefüllt. Das wasserfreie Chlorid, das mit der zur Reduktion ungefähr benötigten Menge besonders gut gereinigtem Aluminiumpulver vermischt worden war, wurde in den unteren Teil des Filtrierschießrohres gebracht. Darauf wurde in die Verengung des Rohres ein Asbestpfropfen eingeführt und weiter brachte man in den oberen Teil eine geringe Menge Aluminiumchlorid, die als Katalysator dienen sollte. Das vollständig luftleer gepumpte Rohr wurde dann abgeschmolzen und das Aluminiumchlorid sublimierte man in den unteren Teilen des Rohres. Dasselbe wurde nun im elektr. Ofen 2 Stunden lang auf 560 — 600° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Aluminiumchlorid in den vorderen Teil des Rohres sublimiert und das Rohr geöffnet, indem man trockene Kohlensäure in das Vakuum einströmen ließ.

Eine merkliche Reduktionswirkung konnte an dem erhaltenen Produkt nicht festgestellt werden. Die Reaktionstemperatur für die Erdchloride liegt allem Anscheine nach zu hoch, um sie bei Hochvakuum im Bombenrohr erreichen zu können.

Diese Versuche sollten nur zur Orientierung dienen, um festzustellen, ob überhaupt nach dieser Methode eine Reduktion eintritt.

1) Ann. Chim. Phys. (8) **8** 420 1906.

2) Ztschr. f. anorg. Ch. **128**, 91 (1923); **129**, 267, **130**, 324, **136**, 49; **138**, 33; **148**, 1, 9, 313.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Jantsch für das große Wohlwollen, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte und für die zu jeder Zeit gern erteilten Ratschläge, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 30. Oktober 1902 wurde ich, Helmut Rüping, evgl. Konfession, als Sohn des Ewald Rüping zu Vorhalle i. Westf. geboren. Vom 6.—10. Lebensjahre besuchte ich die Dorfschule und kam dann auf die Oberrealschule nach Hagen i. Westf. Nach bestandenem Abitur begann ich im Wintersemester 1922/23 an der Universität Münster Chemie zu studieren. Am Ende meines 4. Semesters, Som.-Sem. 1924, bestand ich dort unter Geheimrat Schenk mein erstes Verbandsexamen und bezog alsdann im folgenden Win.-Sem. 1924/25 die Universität Bonn. Nach weiteren zwei Semestern erledigte ich gleich zu Beginn des Win.-Sem. 1925/26 mein zweites Verbandsexamen und beschäftigte mich seit dieser Zeit mit vorliegender Arbeit.

Berichtigung:

S. 13 Fig. 3: Leitung für Chlor bzw. Chlorwasserstoff bestimmt. Eine Waschflasche fehlt. Das Chlorierungsgefäß (7) ist beibehalten, damit die Apparatur auch zur Darstellung des wasserfreien Chlorids aus dem Oxyd verwandt werden kann.